

PRODUCTION OF FLUORORESIN/THIN METAL MEMBRANE COMPOSITE SHEET

Patent number: JP11314310
Publication date: 1999-11-16
Inventor: SUZUKI TAKANORI; INAGAKI KUNIHIRO
Applicant: TOMOEGAWA PAPER CO LTD
Classification:
- international: **B32B15/08; B32B15/08; (IPC1-7): B32B15/08; B32B31/12**
- european:
Application number: JP19980125621 19980508
Priority number(s): JP19980125621 19980508

Report a data error here

Abstract of JP11314310

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce a composite sheet improved in the bonding strength of a fluororesin sheet and thin metal membrane. **SOLUTION:** A method for producing a fluororesin/thin metal membrane composite sheet has a process for treating the surface of a fluororesin sheet with remote hydrogen plasma to impart a hydrophilic nature to the same, a process for bonding palladium metal to the surface of the hydrophilic fluororesin sheet and a process for applying nonelectrolytic plating treatment to the fluororesin sheet having palladium metal bonded to the surface thereof to form a thin metal membrane. As the fluororesin sheet, a polytetrafluoroethylene sheet is preferably used.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Partial Translation of
JP 11(1999)-314310 A

Publication Date : November 16, 1999

5 Application No. : 10(1998)-125621

Application Date : May 8, 1998

Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

Title of the Invention :

10 METHOD OF PRODUCING COMPOSITE SHEET OF FLUORORESIN
SHEET AND METAL THIN FILM

Translation of Paragraph [0010]

[0010]

15 [Embodiment of the Invention]

First, a first step of the method of the present invention, which is a step of imparting hydrophilicity to a surface of a fluororesin sheet through a remote hydrogen plasma treatment, will be described. This step is necessary to enable adhesion of palladium, which serves as a catalyst when
20 forming a metal thin film by electroless plating. In this step, the remote hydrogen plasma treatment causes defluorination and oxidation, thus modifying the surface of the fluororesin sheet so as to have hydrophilicity. The remote hydrogen plasma treatment used for modifying the surface of the fluororesin sheet in the present invention is carried out by performing a
25 plasma treatment with respect to a sample placed apart from a plasma zone and thus is essentially different from a direct hydrogen plasma treatment, which is carried out by performing a plasma treatment with respect to a sample placed in a plasma zone.

30

引用文献 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314310

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁸B 3 2 B 15/08
31/12

識別記号

1 0 2

F I

B 3 2 B 15/08
31/12

1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-125621

(22) 出願日

平成10年(1998) 5 月 8 日

(71) 出願人

000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者

鈴木 孝典

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者

稲垣 廣宏

静岡県浜松市鶴江1-37-7

(74) 代理人

弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】フッ素樹脂シートと金属薄膜との密着力が改善された複合シートを容易に製造する方法を提供する。

【解決手段】フッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法は、フッ素樹脂シートの表面をリモート水素プラズマ処理して親水化する工程、親水化したフッ素樹脂シートの表面にパラジウム金属を付着させる工程、および表面にパラジウム金属が付着したフッ素樹脂シートを無電解めっき処理を行って金属薄膜を形成する工程を有する。フッ素樹脂シートとしては、ポリテトラフルオロエチレンシートが好ましく使用される。

(2)

特開平11-314310

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂シートの表面をリモート水素プラズマ処理して親水化する工程、親水化したフッ素樹脂シートの表面にパラジウム金属を付着させる工程、および表面にパラジウム金属が付着したフッ素樹脂シートを無電解めっき処理を行って金属薄膜を形成する工程を有することを特徴とするフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法。

【請求項2】 フッ素樹脂シートがポリテトラフルオロエチレンシートである請求項1記載のフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法。

【請求項3】 無電解めっき処理を行った後、さらに電解めっき処理を行って金属薄膜を形成する請求項1記載のフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法。

【請求項4】 リモート水素プラズマ処理を、周波数13.56MHzの高周波を用い、出力50Wないし300Wの範囲、圧力6.7Paないし28.6Paの範囲、照射時間10秒ないし300秒の範囲で行うことを特徴とする請求項1記載のフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法。

【請求項5】 パラジウム金属を付着させる工程において、パラジウムコロイドを用いることを特徴とする請求項1記載のフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法。

【請求項6】 金属薄膜が、銅薄膜である請求項1記載のフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、FPC板（フレキシブルプリント配線板）、TAB（テープ・オートメティッド・ボンディング）テープ、シールド付き電線被覆材、導電性複合フィルム、発熱体用フィルム等に使用することができるフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高機能化、高集積化に伴い、コンパクト化の一途をたどる電子技術において、例えば、FPC板（フレキシブルプリント配線板）はより小さく、より薄いたことが要求され、導体の幅は狭く、厚さは薄くすることが必要になっている。ところで導体である銅にも電気抵抗があり、これに電流を流せば当然熱が発生する。この発生熱量は放熱されなければ温度は無制限に上昇し、素子あるいは絶縁を破壊するが、普通は放熱と発熱がバランスしてある一定温度に保持される。例えば、厚さ35μm、幅0.15mmの銅箔に400mAの電流を流すと、温度は約75℃上昇する。これは単純な導体の場合についてであるが、さらに細密な回路になるとかなり高温まで温度が上昇する。したがって、これら素子あるいは絶縁材料に使用する材料に対しては、耐熱特性がますます要求されることになっている。

【0003】従来、耐熱特性の優れた高分子としては種々のものが提案されているが、中でもポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」という。）は、その特性として耐熱性、難燃性、耐薬品性、電気特性等の熱的、化学的、電気的特性に優れており、さらに信頼性が高いという特徴を有しているのが好ましい材料である。すなわち、PTFEは、疎水性であると同時に、耐熱性、耐薬品性の最も安定したポリマーの1つであって、上記のような卓越した特性に加えて、電気絶縁材料として優れたものである。その体積抵抗は、大気圧下73°F（22.8℃）で $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 、比較湿度100%で $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ であり、また、1MHz～1GHzの範囲において22.8℃における誘電率は2.1であり、誘電損失率は 1×10^{-4} である。したがって、PTFEと銅との複合材は、GHz帯の高周波のための電気絶縁材料、例えば集積回路のプリント配線基板および電線被覆材等に最も適した材料である。

【0004】一般に、ポリマー材料に銅をメタライジングする方法には、無電解めっき、蒸着、スパッタリングなど多くの方法があり、これらの中でも無電解めっきはポリマー表面にメタライジングする最も単純な方法であり、特別な装置を必要としないという利点がある。ところで、無電解めっきのプロセスにおいて、銅イオンが銅金属への還元反応をするためには、触媒となるパラジウム金属の粒子をポリマー表面に付与する必要がある。表面にパラジウム金属粒子の付着したポリマー材料を銅イオンを含む無電解めっき溶液の中に置けば、パラジウム触媒によってホルムアルデヒドを持った銅イオンの還元反応が生じ、還元された銅がパラジウム金属粒子の存在するポリマー材料表面に堆積して、銅をメタライジングすることができる。したがって、メタライジングさせるために重要なことは、如何にポリマー材料表面にパラジウム金属粒子を付けるか、さらにポリマー材料表面と無電解めっきによって堆積させる銅薄膜との間の密着性を如何に強くするかということである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、ポリマー材料としてフッ素樹脂、例えばPTFEよりなるシートを用いて複合材料を形成する場合、フッ素樹脂シート表面が不活性、かつ疎水性であるため、付着するパラジウム金属粒子が少なく、したがって無電解めっき処理を施しても、十分な接着力を有する銅薄膜を形成することができなかった。

【0006】また、PTFEシートを、金属蒸着やスパッタリング等によってメタライジングして複合材料を作製する場合には、PTFEシートの表面が不活性であって、他の素材との接着力が弱いので、表面を前処理することが必要不可欠である。従来、複合材料を作製する場合の前処理の方法としては、アンカー効果によって密着力を強くするためにPTFEシートの表面を粗面化する

50

(3)

特開平11-314310

3

方法が知られている。例えば、KrFおよびArFのエキシマレーザーによる照射、あるいはkeVないしMeVのエネルギー範囲のイオン照射等が、前処理方法としてしばしば採用されている。しかしながら、これらの前処理方法は、処理面積が狭いという問題がある。またこれらの前処理方法は、PTFEシート表面のモルフォロジーを変えたアンカー効果によって、PTFEシートと銅金属間の密着力を改良するものであるが、PTFEシート表面の材料に劣化が生じるという問題があり、未だ十分に実用化するまでには至っていない。

【0007】本発明は、従来の技術における上記のような問題点を解決することを目的としてなされたものであって、その目的は、フッ素樹脂シートと金属薄膜の密着力が改善された、機器や部品の高機能化、高集積化に対処できるPTFE・金属薄膜複合シート材料を容易に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、簡易な無電解めっきにより銅をメタライジングすることについて検討した結果、PTFEシート表面のメタライジングで重要なことは、まず、PTFEを表面改質して親水化し、無電解めっき液でPTFEシート表面がよく濡れるようにするための表面改質には、被処理サンプルがプラズマゾーンから離れた位置にあるリモートプラズマ処理が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明のフッ素樹脂・金属薄膜複合シートの製造方法は、フッ素樹脂シートの表面をリモート水素プラズマ処理して親水化する工程、親水化したフッ素樹脂シートの表面にパラジウム金属を付着させる工程、および表面にパラジウム金属が付着したフッ素樹脂シートを無電解めっき処理を行って金属薄膜を形成する工程を有することを特徴とする。フッ素樹脂シートとしては、PTFEシートが好ましく使用される。また、無電解めっき処理を行った後、さらに電解めっき処理を施してもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】まず第1の工程であるフッ素樹脂シートの表面をリモート水素プラズマ処理して親水化する工程について説明する。この工程は、無電解めっきによって金属薄膜を形成させる場合の触媒となるパラジウム金属を付着させるために必要な工程であって、リモート水素プラズマ処理を施すことによって、脱フッ素および酸化が生じてフッ素樹脂シートの表面が改質され、親水化される。本発明における表面改質のために用いるリモート水素プラズマ処理は、プラズマゾーンから離れた位置にサンプルをおいてプラズマ処理を行うものであって、プラズマゾーンにサンプルをおいて処理するダイレクト水素プラズマ処理とは本質的に異なるものである。

【0011】プラズマ処理におけるプラズマは、電子、

4

イオン、ラジカルからなるが、ラジカルは、ポリマー表面に化学反応を促し、電子やイオンよりも寿命は長い。そこで、通常のプラズマゾーンから離れた位置にフッ素樹脂シートを置いてリモート水素プラズマ処理すれば、ラジカル反応が支配的に生じ、電子やイオンによる反応は殆ど生じない。すなわち、リモート水素プラズマにおいては、電子や水素イオンよりもむしろ水素ラジカルが支配的であり、この水素ラジカルは主に親水化処理反応を促進する。これに対して、ダイレクト水素プラズマでは、水素ラジカルと共に電子、水素イオンが共存する。すなわち、水素ラジカルによる改質反応だけでなく、電子や水素イオンによる反応が同時に起こる。電子、水素イオンによる反応は、主に電子・イオン衝撃によってエッチングや侵食(degradation)反応によって引き起こされ、その結果、これらの反応によってフッ素樹脂シート表面上で低分子量の反応生成物が生成し、いわゆるWB L (Weak Boundary Layer) で表面が覆われる。銅めっき等はWB L表面に施されるために、ピール強度は低下し、良好な結果が得られない。

【0012】本発明において、リモート水素プラズマ処理の好ましい条件は、次の通りである。すなわち、高周波(例えば、13.56MHz)電源の出力は、10W~400Wの範囲、より好ましくは50W~300Wの範囲に設定する。出力が400Wより大きいとリモート水素プラズマ処理の出力が強すぎてフッ素樹脂シートが劣化し、一方10W未満である場合には、プラズマが発生しない。また、リモート水素プラズマ処理圧力は1.33Pa~133Paの範囲、好ましくは6.7Pa~26.6Paの範囲に設定する。処理圧力が1.33Pa未満および133Paより大きい場合には、プラズマ処理効果が薄くなる。また、プラズマ照射時間は10秒~300秒の範囲に設定する。照射時間が10秒未満の場合には、処理効果が薄く、一方、300秒より長い場合にはフッ素樹脂シートが劣化する。

【0013】本発明において使用するフッ素樹脂シート(フィルム)としては、PTFE、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体等のシートがあげられる。これらの中でも特にPTFEシートが好ましく、具体的には、フィルム状のシートおよび多孔質シート(例えば、(株)巴川製紙所製、トミーファイレックスF)等が使用される。その厚みは、一般に25~150μmの範囲が好ましい。

(4)

特開平11-314310

6

【0014】本発明におけるリモート水素プラズマ処理は、例えば、図1に示す装置を用いて行うことができる。図1において、反応器は、円筒状のバイレックスガラス管1（例えば、直径45mm、長さ1,000mm）、および円筒型ステンレス製チャンパー2（例えば、直径300mm、高さ300mm）からなる。バイレックスガラス管1には、アルゴンガスおよび水素ガスを導入するためのガス導入口3a、3bが設けられており、それぞれマスフローコントローラー4a、4bを介してアルゴンシリンダー5aおよび水素シリンダー5bに連結されている。またバイレックスガラス管の外側にはコイル状に銅管6が巻き付けられており（例えば、9回巻き）、高周波（RF）電源7（例えば、13.56MHz）に接続されている。ステンレス製チャンパー2には圧力計8が設けられ、排気口9はロータリーポンプ、排気ポンプよりなる真空系に繋がっている。バイレックスガラス管と円筒型ステンレス製チャンパーとはバイトンリング10を用いたフランジで繋いである。なお、11はPTFEシート、Aはダイレクトプラズマ処理位置、Bはリモートプラズマ処理位置を示す。

【0015】この装置によって処理する場合を一例をあげて説明する。PTFEシート11をコイル状に巻いた銅管6の中心から800mm程度離れた位置（B）に置いて、水素プラズマに曝す。次いで、反応系内の空気をアルゴンに置換し、その後、円筒型ステンレス製チャンパー内を約 1.3×10^{-1} Paまで排気する。次に、水素をマスフローコントローラーで流量を 10 cm^3 （室温、大気圧下）/minに調節してバイレックスガラス管内に導入する。リモート水素プラズマ処理は、13.3 Paの一定で圧力の下に、RF出力および照射時間を30

【0016】本発明において、リモート水素プラズマ処理による親水化のメカニズムについて考察する。リモート水素プラズマ処理によって、フッ素樹脂シート表面上に脱フッ素と酸化が生じ、酸素をもった基が形成されるが、これらの酸素をもった基の形成についてのメカニズムは次のように推測される。リモート水素プラズマ中の水素ラジカルは、フッ素樹脂シート表面からフッ素原子を引き抜き、カーボンラジカルを作る。カーボンラジカルは、水素プラズマ中の他の水素ラジカルと再結合し、C-H結合を形成する。これがリモート水素プラズマによる脱フッ素のメカニズムである。しかし、フッ素引き抜きによって形成された全てのカーボンラジカルが水素ラジカルと再結合するのではなく、リモート水素プラズマ処理が終わった後でも、カーボンラジカルの一部がフッ素樹脂シート表面に残る。残ったラジカルは、フッ素樹脂シートをプラズマ反応器から取り出すと直ちに、空気中の酸素や水分と反応してパーオキシド基を形成する。パーオキシド基はヒドロキシル、C-Oあるいはカルボニル基のような酸素をもった基に改質される。こ

れが酸素をもった基の形成メカニズムである。なお、本発明において、リモート水素プラズマ処理によってフッ素樹脂シート表面の脱フッ素化および酸化が生じるが、脱フッ素化の反応率は25%~38%であり（CF₂成分の濃度およびF/C元素比から推算）、そして、リモート水素プラズマ処理後におけるカーボンラジカルの酸化によって形成されたC-OおよびC=Oのような酸素をもった基が、コロイダルパラジウム金属を捕捉するサイトの役割を持つ。

【0017】リモート水素プラズマ処理されたフッ素樹脂シートは、所望によりアセトン等の溶剤で洗浄処理した後、次の工程において、表面にパラジウム金属を付着させる。この工程において付着したパラジウム金属は、次の無電解めっきのプロセスにおいて、金属イオン還元して金属にするための触媒として作用するものであって、無電解めっきによって金属薄膜を形成するために必須のものである。具体的には、リモート水素プラズマによって親水化処理したフッ素樹脂シートを、パラジウムコロイド、例えば、コロイド状のパラジウム-銅合金粒子を含むコロイド溶液に浸漬し、その後、硫酸溶液中で銅成分を溶解除去して活性化したコロイド状パラジウムリッチな表面を有するフッ素樹脂シートを作製する。使用するコロイド溶液におけるパラジウム-銅合金粒子の粒径は、10~400オングストロームが好ましい。また、硫酸水溶液中に浸漬して銅成分だけを溶解除去するには、適宜の条件、例えば、40℃、5分間濃度3.6

【0018】パラジウム金属が表面に付着したフッ素樹脂シートには、次いで無電解めっき液を用いて金属めっき処理が施される。無電解めっき液としては、公知のものならば如何なるものでも使用することができ、金属薄膜を形成する金属としては、銅、金、ニッケル、コバルト等があげられる。具体的には、無電解めっき液として奥野製薬工業（株）製のTMP等があげられる。また、無電解めっき条件は、例えば、室温で5分間程度実施すればよい。

【0019】無電解めっき処理によって、一般には膜厚が0.1~2.5μmの金属薄膜が形成されるが、さらに膜厚の厚い金属薄膜、例えば膜厚5~30μmの金属薄膜を形成することが望まれる場合には、無電解めっき処理を行った後、さらに電解めっき処理を施してもよい。電解めっき処理は、公知の電解めっき液を用い、公知の方法で実施することができる。例えば、ピール強度試験には、30μm程度の銅薄膜の厚みが必要であり、一般には硫酸銅めっき法が使用される。シート表面に、均一に且つ良質の銅をめっきするためには、めっき液（例えば、硫酸水溶液+硫酸銅+添加剤）を電解めっき槽内で攪拌して流動状態をよくすること、また電流密度を向上させるために小径で且つ多量の空気をバブリングすること、あるいはシートをめっき液の水流に逆らって

7

良好に固定すること等が重要である。一般に、液温20℃において陰極電流密度は100~500A/m²の範囲で行うのが好ましい。

【0020】

【実施例】実施例1

PTFEフィルム(ニチアス社製:Teflon 9001、幅300mm、厚み50μm)を10mm×30mmのサイズに切断して表面改質用のサンプルとした。このPTFEフィルムをアセトン中で超音波洗浄し、室温で真空乾燥した後、図1に示す装置を用いてリモート水素プラズマ処理を行った。すなわち、PTFEフィルムをコイル状に巻いた銅管の中心から約800mm離れた位置に置いて、水素プラズマに曝した。次いで、反応系内の空気をアルゴンに置換し、その後、円筒型ステンレス製チャンバー内を約1.3×10⁻¹Paまで排気した。次に、水素をマスフローコントローラーで流量を10cm³(室温、大気圧下)/minに調節してバイレックスガラス管内に導入した。リモート水素プラズマ処理は、13.3Paの圧力下に、RF出力100W、照射時間10秒の条件下で行った。なお、水素およびアルゴンとしては、純度99.995%の高純度タイプのガスを用いた。

【0021】次に、上記のようにリモート水素プラズマによって親水化処理したPTFEフィルムをコロイド状のバラジウム-錫合金粒子を含むコロイド溶液(奥野製薬工業(株)製のOPC-80とOPC-SALの混合物)に25℃で5分間浸漬し、攪拌して、PTFEフィルム表面にコロイド状バラジウム-錫合金粒子を付着させた。次いで、このPTFEフィルムを希硫酸溶液(3.6M/l)に40℃で5分間浸漬し、錫成分を溶解除去して、コロイド状バラジウム粒子が付着した表面を有するPTFEフィルムを得た。

【0022】次いで、PTFEフィルム表面に銅をメタライジングするために、無電解めっきと電解めっきの2つのプロセスを組み合わせて処理を行った。まず、上記のPTFEフィルムを無電解めっき液(奥野製薬工業(株)製、TMP)中に室温で5分間浸漬して表面に銅を堆積させて、膜厚0.2μmの無電解銅めっき層を形成した。次いで、上記無電解めっきによって電気導性が得られたPTFEフィルムに、電解めっき処理を行って、膜厚30μmの電解銅めっき層を形成した。電解めっきは、電解めっき液として、硫酸溶液(190g/l)に硫酸銅(75g/l)、塩酸(50ppm)および添加剤(Nippon Rironal Co. Ltd, PCM, 5ml)を加えて得られた溶液を使用し、電流10A(電流密度300A/m²)、電圧8Vの条件下で20℃において行った。最後に、80℃において12時間真空乾燥して、PTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを得た。

【0023】実施例2

(5)

特開平11-314310

8

リモート水素プラズマ処理における照射時間を60秒に代えた以外は、実施例1と同様にして表面処理を施してPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

実施例3

リモート水素プラズマ処理における照射時間を90秒に代えた以外は、実施例1と同様にして表面処理を施してPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

10 実施例4

リモート水素プラズマ処理における照射時間を120秒に代えた以外は、実施例1と同様にして表面処理を施してPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

【0024】実施例5

リモート水素プラズマ処理における照射時間を150秒に代えた以外は、実施例1と同様にして表面処理を施してPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

20 実施例6

リモート水素プラズマ処理における照射時間を300秒に代えた以外は、実施例1と同様にして表面処理を施してPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

実施例7

リモート水素プラズマのRF出力を50W、照射時間を150秒に代えた以外は、実施例1と同様にして表面処理を施してPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

30 【0025】比較例1

リモート水素プラズマ処理を行わない以外は、実施例1と同様にしてPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。

比較例2

実施例1におけるリモート水素プラズマ処理の代わりに、ダイレクトプラズマ処理を照射時間120秒で行った以外は、実施例1と同様にして表面処理を施して、PTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムを作製した。なお、ダイレクトプラズマ処理は、図1に示す装置を用い、PTFEフィルムをプラズマゾーン、すなわちコイル状に巻いた銅管の中心位置に置いて行った。

【0026】以上の実施例1~7、比較例1および2におけるリモート水素プラズマで処理を施したPTFEフィルムおよびPTFEフィルム-銅薄膜よりなる複合フィルムについて下記の特性を評価した。

【0027】(1)水に対する接触角

リモート水素プラズマで処理したPTFEフィルム表面上の水に対する接触角を、処理後2~3分以内に20℃の環境下でゴニオメーター(エルマ製モデルG-1)を用いて測定した。実験値のばらつきが3~4°程度の割

(6)

特開平11-314310

9

10

定を10回行い、その平均値を求めた。

【0028】(2) PTFEフィルムと銅薄膜との間のピール強度

PTFEフィルムと銅薄膜との密着力について、T字ピール強度(5mm幅)をInstron型の引っ張り試験機(島津社製:AGS100-A)を用いて10mm*

* /minの速度で剥離強度を測定して評価した。10回測定した剥離強度の平均値をピール強度とした。

【0029】これらの測定結果を、プラズマ照射時間および高周波出力と共に表1に示す。

【表1】

	プラズマ処理 の種別	処理時間 (s)	RF出力 (W)	接触角 (°)	ピール強度 (mN/5mm)
実施例1	リモート	10	100	88	36
実施例2	リモート	60	100	89	62
実施例3	リモート	90	100	80	75
実施例4	リモート	120	100	77	82
実施例5	リモート	150	100	78	81
実施例6	リモート	300	100	81	69
実施例7	リモート	120	50	82	73
比較例1	未処理	-	-	118	7.5
比較例2	ダイレクト	120	100	90	16

実施例1～6と比較例1との比較から、プラズマ照射時間が10秒という短時間内で、接触角が118°から88°まで減少し、そして接触角の減少はプラズマ照射時間120秒で接触角77°になるまで続き、その後は接触角の減少傾向は無視し得るものとなることが分かった。また、実施例4と実施例7との比較から、RF出力を変えて処理した場合の、PTFEフィルム表面の水に対する接触角は、RF出力の増加と共に直線的に減少することが分かった。これらの事実は、リモート水素プラズマ処理を120秒以下という短い照射時間で行うことにより、PTFEフィルム表面を改質することができることを示している。

【0030】また、ピール強度の測定結果から、リモート水素プラズマによる表面改質効果が分かった。すなわち、比較例1の場合は、未処理のPTFEと銅薄膜との間のピール強度は、7.5mN/5mmであって、めっきされた銅薄膜は指で擦るのみで容易に剥がれる状態であったが、一方、プラズマ処理済みシートと銅薄膜との間のピール強度は、プラズマ処理時間が増すとともに増加し、プラズマ照射時間120秒で92mN/5mmの最大値に達した。この値は比較例1の場合の12倍であった。なお、照射時間120秒を越えると、ピール強度は上昇しなかった。一方、ダイレクト水素プラズマ処理を行った比較例2の場合は、ピール強度15N/5mmに増加したにとどまり、実施例4の場合と比較して、著しく低い密着度を示した。

【0031】

【発明の効果】本発明の複合シートの製造方法においては、フッ素樹脂シート表面をリモート水素プラズマ処理により改質するので、改質により脱フッ素と酸化が起こり、エッチングすることなく表面の親水化を行うことが

でき、フッ素樹脂シートと金属薄膜との密着力が向上する。したがって、本発明によれば、無電解めっき処理によってフッ素樹脂シートと金属薄膜との密着力の向上した優れた複合材料を容易に製造することが可能である。

【0032】また、本発明によって製造された複合材料は、宇宙・航空機産業用として、また民生用機器として、種々の用途に使用することが可能であり、特に銅薄膜を用いているプリント基板として使用した場合、

(1)さらに高温での使用が可能である、(2)ショートトラブルが少ない、(3)スルーホール形成が容易になる、(4)回路が小型化できる、等の利点を有している。また、回路の小型化に伴った製品のコストダウン、接着剤を使用しないことによる材料費の節約、溶剤を用いないために環境汚染防止装置が不要になる等の利点もある。また、本発明による複合材シートは、導電性複合フィルムとして、特に透明電極フィルム、発熱体フィルム等のエレクトロニクス・情報産業分野において、また、熱線遮断フィルム、断熱フィルム等の建設産業分野において、有用な材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 プラズマ処理装置の一例の概略構成図である。

【符号の説明】

1…バイレックスガラス管、2…チャンバー、3a、3b…ガス導入口、4a、4b…マスフローコントローラ、5a…アルゴンシリンダー、5b…水素シリンダー、6…銅管(電極)、7…高周波電源、8…圧力計、9…排気口、10…バイトンOリング、11…PTFEシート、A…ダイレクトプラズマ処理位置、B…リモートプラズマ処理位置。

(7)

特開平11-314310

【図1】

